



426 Rec'd PCT/PTO 03 JAN 2001

Bescheinigung

Die Beiersdorf AG in Hamburg/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Elektrisch leitfähige, thermoplastische und hitzeaktivierbare
Klebstoffolie"

am 4. Juli 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 09 J und H 05 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 8. April 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 30 021.2

Brand

**Biersdorf Aktiengesellschaft
Hamburg**

5

Beschreibung

Elektrisch leitfähige, thermoplastische und hitzeaktivierbare Klebstoffolie

10 Die Erfindung beschreibt eine elektrisch leitfähige, thermoplastische und hitzeaktivierbare Klebstoffolie, wie sie zur dauerhaften Verbindung von zwei Gegenständen verwendet wird.

15 Elektronische Bauteile werden zunehmend kleiner, wodurch ihre Handhabung und Verarbeitung immer weiter erschwert wird. Vor allem beim Herstellen von elektrischen Kontakten zwischen den Bauteilen und/oder den Anschlüssen zeigt sich, daß herkömmliches Löten die entsprechenden Kontakte nicht mehr einfach und kostengünstig verbinden kann.

20 Die Verklebung elektronischer Bauteile durch elektrisch leitfähige Klebstoffschichten ist deshalb eine sich entwickelnde Alternative.

25 Für den Bereich der elektrisch leitfähigen Klebebänder ist es Stand der Technik, leitfähige Pigmente wie Ruß, Metallpulver, ionische Verbindung u.ä. in Klebmassen einzusetzen.

Bei ausreichenden Mengen berühren sich die Partikel untereinander und die Möglichkeit des Stromflusses von Partikel zu Partikel ist gegeben. Der Stromfluß ist hier nicht richtungsorientiert (isotrop); für spezielle Anwendungen wie elektronische Schalter, Kontaktierung von Leitern etc. besteht aber die Forderung, elektrische Leitfähigkeit nur in 30 Dickenrichtung (z-Richtung) durch das Klebeband zu erzielen, dafür aber keine Leitfähigkeit in der flächigen Ausdehnung (x-y-Ebene) der Klebeschicht.

In speziellen Fällen ist ferner sicherzustellen, daß die leitfähigen Stellen durch die Klebeschicht (in z-Richtung)

- homogen verteilt sind, so daß beliebig Stellen des Klebebands identisch verwendet und zu gleichen Ergebnissen führen;
- kleine Querschnitte haben, um auch im Bereich der Elektronik eng zusammenliegende Leiterbahnen selektiv ohne Gefahr von Kurzschlüssen verbinden zu können und daß
- die leitfähigen Stellen untereinander isoliert sind, indem die Zwischenräume mit nicht leitenden Materialien ausgefüllt sind.

10 Das US-Patent US 3,475,213 beschreibt statistisch verteilte sphärische Partikel, die ganz aus einem leitfähigen Metall bestehen oder mit einer elektrisch leitfähigen Schicht versehen sind. Die besten Ergebnisse werden mit Partikeln erzielt, die nur wenig kleiner sind, als die Dicke der Klebemasseschicht ist.

15 Mit dem US-Patent US 5,300,340 werden durch ein spezielles Herstellverfahren mit einer rotierenden Trommel elektrisch leitfähige Partikel in die Klebmasse eingebracht.

Beide der oben beschriebenen Haftklebeblätter basieren auf selbstklebenden Acrylatpolymerklebmassen und können zwei Substrate nicht mit einer Festigkeit verbinden, wie sie für eine dauerhafte Verklebung von Nuten ist. Vor allem Verbindungen, die dauerhaft oder wiederholt belastet werden, wie zum Beispiel durch Zug-, Torsions- oder Scherkräfte, zeigen bereits nach kurzer Zeit Ablöseerscheinungen. Das liegt darin begründet, daß beim zitierten Stand der Technik die generell niedrige Klebkraft der PSA-Klebeblätter durch den Zusatz von elektrisch leitenden Partikel weiter herabgesetzt wird. Die Verbindungstechniken sind deshalb nicht ausreichend, um dauerhafte Verbindung bei mechanisch beanspruchten elektronischen Kontakten zu gewährleisten.

Die zugefügten Partikel setzen zum einen die Verklebungsfestigkeit herab, zum anderen bewirken sie einen Abstand des Klebebands zur Oberfläche, da die Partikel zu einem gewissen Grad aus der Oberfläche herausragen, was zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durchaus erwünscht ist.

Bei einem Produktaufbau wie sie das US-Patent US 5,300,340 beschreibt, nutzt man diesen Produktaufbau bewußt, indem man größere Partikel einmischt als die Dicke der Klebmasse beträgt.

Die oben vorgestellten Verfahren zeigen nicht nur unzureichende Verbindungsfestigkeiten für mechanisch beanspruchte elektrische Kontakte, sie lassen sich auch wieder lösen, wodurch Manipulationen möglich sind und Urheberrechte insbesondere bei sensiblen elektronischen Bauteilen leicht verletzt werden können. Vor allem bei elektronischen Geräten, die klein und flexibel sind, wie sie in elektronischem Spielzeug oder Chipkarten verwendet werden, ist die elektrisch leitende Klebeverbindung häufig nicht durch ein starres Gehäuse geschützt und für solche Manipulation anfällig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einer Verklebung eines Trägerelements in Datenträgern oder elektronischen Bauteilen mit Hilfe einer thermoaktivierbaren Klebeschicht eine gute und dauerhafte Verbindung zu erzielen bei gleichzeitiger Herstellung eines elektrisch leitfähigen Kontaktes.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Klebstoffolie, wie sie in dem Hauptanspruch näher gekennzeichnet ist. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstands.

Erfindungsgemäß enthält die elektrisch leitfähige, thermoplastische und hitzeaktivierbare Klebstoffolie

- i) ein thermoplastisches Polymer mit einem Anteil von 30 bis 90 Gew.-%,
- ii) ein oder mehrere klebrigmachende Harze mit einem Anteil von 5 bis 50 Gew.-% und/oder
- iii) Epoxidharze mit Härtern, gegebenenfalls auch Beschleunigern, mit einem Anteil von 5 bis 40 Gew.-%,
- iv) versilberte Glaskugeln mit einem Anteil von 0,1, ganz besonders bevorzugt 10 Gew.-%, bis 40 Gew.-%, wobei der Durchmesser der Glaskugeln zumindest gleich der Dicke der Klebstoffolie ist.

Der Durchmesser der Glaskugeln kann aber auch etwas über der Dicke der herzustellenden Klebstoffolie liegen.

Die Klebstoffolie ist eine Mischung von reaktiven Harzen, die bei Raumtemperatur vernetzen und in dreidimensionales, hochfestes Polymernetzwerk bilden, und von dauerelastischen Elastomeren, die einer Versprödung des Produktes entgegenwirken. Das Elastomer kann bevorzugt aus der Gruppe der Polyolefine, Polyester, Polyurethane oder Polyamide stammen oder modifizierte Kautschuke sein, wie zum Beispiel Nitrilkautschuk.

Die insbesondere bevorzugten thermoplastischen Polyurethane (TPU) sind als Reaktionsprodukte aus Polyester- oder Polyetherpolyolen und organischen Diisocyanaten wie Diphenylmethandiisocyanat bekannt. Sie sind aus überwiegend linearen Makromolekülen aufgebaut. Solche Produkte sind zumeist in Form elastischer Granulate im Handel erhältlich, z. B. von der Bayer AG unter dem Handelsnamen „Desmocoll“.

Durch Kombination von TPU mit ausgewählten verträglichen Harzen kann die Erweichungstemperatur der Klebstoffolie ausreichend gesenkt werden, so daß eine Verformung des Kartenkörpers während des Herstellungsprozesses ausgeschlossen ist. Parallel dazu tritt sogar eine Erhöhung der Adhäsion auf. Als geeignete Harze haben sich beispielsweise bestimmte Kolophonium-, Kohlenwasserstoff- und Cumaronharze erwiesen.

Alternativ dazu kann die Reduzierung der Erweichungstemperatur der Klebstoffolie durch die Kombination von TPU mit ausgewählten Epoxidharzen auf der Basis von Bisphenol A und/oder F und einem latenten Härter erreicht werden. Eine Klebstoffolie aus einem derartigen System erlaubt ein Nachhärten der Klebfuge, entweder allmählich bei Raumtemperatur ohne jeden weiteren äußeren Eingriff oder kurzzeitig durch eine gezielte Temperierung der Karten nach der Herstellung. Auf diese Weise kann ein späteres, zerstörungsfreies Herauslösen des Chips in krimineller Absicht, z. B. unter Verwendung eines üblichen Bügeleisens, unterbunden werden.

Durch die chemische Vernetzungsreaktion der Harze werden große Festigkeiten zwischen dem Klebfilm und der zu verklebenden Oberfläche erzielt und eine hohe innere Festigkeit des Produktes erreicht.

Die Zugabe der reaktiven Harz/Härtersystem führt dabei auch zu einer Erniedrigung der Erweichungstemperatur der o.g. Polymere, was ihre Verarbeitungstemperatur und -geschwindigkeit vorteilhaft senkt. Das geeignete Produkt ist ein bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen selbsthaftendes Produkt. Beim Erhitzen des Produktes kommt es kurzfristig auch zu einer Erniedrigung der Viskosität wodurch das Produkt auch raue Oberflächen benetzen kann.

Die in der Klebstoffolie enthaltenen Kugeln ermöglichen lediglich eine Leitfähigkeit in z-Richtung; in der x-y-Ebene kommt wegen der fehlenden Berührung untereinander keine Leitfähigkeit zustande.

Die Zusammensetzungen für die Klebstoffolie lassen sich durch Veränderung von Rohstoffart und -anteil in weitem Rahmen variieren. Ebenso können weitere Produkteigenschaften wie beispielsweise Farbe, thermische oder elektrische Leitfähigkeit durch gezielte Zusätze von Farbstoffen, mineralischen bzw. organischen Füllstoffen und/oder Kohlenstoff- bzw. Metallpulvern erzielt werden.

Vorzugsweise weist die Klebstoffolie eine Dicke von 20 bis 500 µm auf.

Besonders vorteilhaft kann die erfindungsgemäße Klebstoffolie eingesetzt werden zum Implantieren von elektrischen Modulen in einen Kartenkörper, der mit einer Aussparung versehen ist, in die ein elektronisches Modul anzuordnen ist, das auf der ersten Seite mehrere Kontaktflächen und auf der der ersten Seite gegenüberliegenden zweiten Seite einen IC-Baustein aufweist, dessen Anschlußpunkte über elektrische Leiter mit den Kontaktflächen verbunden sind, wobei die Klebstoffolie zur Verbindung der zweiten Seite des Moduls mit dem Kartenkörper dient.

Vorzugsweise hat in diesem Falle die Klebstoffolie die gleichen Maße wie das Modul und liegt als Stanzling vor.

Darüber hinaus ist auch die Verwendung der Klebstoffolie zum strukturellen Kleben, gegebenenfalls mit anschließender Hitzehärtung, möglich.

Die Erfindung beschreibt eine elektrisch leitfähige, thermoplastische und hitzeaktivierbare Klebstoffolie, wie sie zur dauerhaften Verbindung von zwei Gegenständen verwendet wird. Im Gegensatz zu Verklebungen mit einem Haftklebeband werden hierbei Festigkeiten, wie sie im konstruktiven Bereich benötigt werden, dauerhaft erreicht und auch bei chemischen, thermischen oder klimatischen Belastungen beibehalten.

10 Zur Herstellung der Klebstoffolie wird die die Folie bildende Masse als Lösung auf ein flexibles Substrat (Trennfolie oder Trennpapier) gegossen und getrocknet, so daß die Masse von dem Substrat leicht wieder entfernt werden kann.

15 Nach entsprechender Konfektionierung können Stanzlinge oder Rolle von dieser Klebstoffolie bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur auf das zu verklebende Substrat (elektronisches Bauteil, Modul etc.) aufgeklebt werden.

20 Die zugemischten reaktiven Harze sollten bei der leicht erhöhten Temperatur noch keine chemische Reaktion eingehen. So muß die Verklebung nicht als einstufiges Verfahren erfolgen, sondern auf eines der beiden Substrate kann einfachheitshalber, wie bei einem Haftklebeband, zunächst die Klebstoffolie geheftet werden, indem man in der Wärme laminiert. Beim eigentlichen Heißklebeprozess mit dem zweiten Substrat härtet das Harz dann ganz oder teilweise aus und die Klebefuge erreicht die hohe Verklebungsfestigkeit, weit oberhalb denen von Haftklebesystemen.

25 Die Klebstoffolie ist dementsprechend insbesondere für ein Heißverpressen bei Temperaturen unter 120 °C, insbesondere bei 80 bis 100 °C, geeignet.

30 Anders als leitfähig gefüllte Flüssigkleber oder Klebepasten, die meist zur isotrop leitfähigen Verbindung geeignet sind, härtet die beschriebene Klebstoffolie aber nicht zu einem spröden Film aus, sondern bleibt durch das ausgewogene Verhältnis von Vernetzerharz und elastischem Kautschuk in einem zähelastischen Zustand, wodurch insbesondere Schälbewegungen und Beanspruchungen gut überstanden werden könnten. Der große Vorteil des beschriebenen Klebstofffilms kommt überall dort zum Tragen, wo bisher eine Verklebung oder Befestigung und eine elektrisch leitende Verbindung in 35 zwei separaten Schritten durchgeführt wurde. Das bedeutet in den allermeisten Fällen

auch in n erhöhten Platzbedarf für Befestigung und leitfähige Verknüpfung, was bei kleineren elektronischen Bauteilen von Nachteil ist. Auch benötigt der separat durchgeführte Verklebungsschritt spezielles Equipment und teure Maschinen.

5 Die erfindungsgemäßen Klebstoffolien zeichnen sich somit durch eine Reihe von Vorteilen aus:

- Sie besitzen eine hohe Kohäsion und Elastizität bei Raumtemperatur.
- Sie zeigen eine hohe Adhäsion auf den üblichen Chip-Kartenmaterialien wie beispielsweise PVC, PC, PET oder ABS.
- 10 • Sie sind aktivierbar unterhalb der Erweichungstemperatur der Kartenmaterialien.

15 Darüber hinaus weisen Chipkarten, deren Module mit einer erfindungsgemäßen Klebstoffolie eingeklebt werden, eine besonders hohe Biegefestigkeit auf. Dies beweist die Durchführung eines Dauerbiegetests unter ständigem Lastwechsel nach DIN EN 20178.

20 Im folgenden soll anhand mehrerer Beispiele die erfindungsgemäße Klebstoffolie verdeutlicht werden, ohne die beschriebene Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

Beispiel 1

25 Die folgenden Bestandteile wurden in einem Aceton/Methylethyl-Keton-Gemisch gelöst und als Lösung auf ein silikonisiertes Papier aufgetragen und anschließend getrocknet.

	Handelsname	Gew.-%
Thermoplast. PU (TPU)	Desmocoll 400	55
Epoxidharz (Bisphenol A)	Rütapox 0164	25
Dicyandiamid	Dyhard 100 S (SKW Trostberg)	5
versilbert Glaskugeln	Conductofil 20-60	15

	Dick der getrockn. ten Kl bstoffoli	μm	58	ASTM D 1000
	Gewicht der Klebstoffolie	g/m^2	55	ASTM D 1000
	Durchgangswiderstand	$\text{m}\Omega$	3,5	ASTM D 2739
5	spez. Widerstand	Ωm	0,30	ASTM D 2739
	Verklebungsfestigkeit	N/mm^2	10	DIN EN 1465

Patentansprüche

1. Elektrisch leitfähige, thermoplastische und hitzeaktivierbare Klebstoffolie, enthaltend
- i) ein thermoplastisches Polymer mit einem Anteil von 30 bis 90 Gew.-%,
 - 5 ii) ein oder mehrere klebrigmachende Harze mit einem Anteil von 5 bis 50 Gew.-% und/oder
 - iii) Epoxidharze mit Härtern, gegebenenfalls auch Beschleunigern, mit einem Anteil von 5 bis 40 Gew.-%,
 - 10 iv) versilberte Glaskugeln mit einem Anteil von 0,1 bis 40 Gew.-%, wobei der Durchmesser der Glaskugeln zumindest gleich der Dicke der Klebstoffolie ist.

2. Klebstoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim thermoplastischen Polymer um thermoplastische Polyolefine, Polyester, Polyurethane oder Polyamide oder modifizierte Kautschuke, wie insbesondere Nitrilkautschuke, handelt.

3. Klebstoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebstoffolie mit einem oder mehreren Additiven wie Farbstoffen, mineralischen bzw. organischen Füllstoffen, beispielsweise Siliziumdioxid, Kohlenstoffpulvern und Metallpulvern abgemischt ist.

4. Thermoplastische Klebstoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebstoffolie eine Dicke von 20 bis 500 µm aufweist.

5. Thermoplastische Klebstoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebstoffolie für ein Heißverpressen bei Temperaturen unter 120 °C, insbesondere bei 80 bis 100 °C, geeignet ist.

6. Thermoplastische Klebstoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebstoffolie die gleichen Maße wie das Modul hat und als Stanzling vorliegt.

7. Verwendung einer Klebstoffolie nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Implantieren von elektrischen Modulen in einen Kartenkörper, der mit einer Aussparung versehen ist, in die ein elektronisches Modul anzuordnen ist, das auf der ersten Seite mehrere Kontaktflächen und auf der der ersten Seite gegenüberliegenden zweiten Seite einen IC-Baustein aufweist, dessen Anschlußpunkte über elektrische Leiter mit den Kon-

taktflächen verbunden sind, wobei die Klebstoffolie zur Verbindung der zweiten Seite des Moduls mit dem Kartenkörper dient.

- 5 8. Verwendung einer Klebstoffolie nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum strukturellen Kleben, gegebenenfalls mit anschließender Hitzehärtung.

Zusammenfassung

Elektrisch leitfähige, thermoplastische und hitzeaktivierbare Klebstoffolie, enthaltend

- i) ein thermoplastisches Polymer mit einem Anteil von 30 bis 90 Gew.-%,
- 5 ii) ein oder mehrere klebrigmachende Harze mit einem Anteil von 5 bis 50 Gew.-%
und/oder
- iii) Epoxidharze mit Härtern, gegebenenfalls auch Beschleunigern, mit einem Anteil
von 5 bis 40 Gew.-%,
- iv) versilberte Glaskugeln mit einem Anteil von 0,1 bis 40 Gew.-%, wobei der
10 Durchmesser der Glaskugeln zumindest gleich der Dicke der Klebstoffolie ist.